



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10168112 A**(43) Date of publication of application: **23 . 06 . 98**

(51) Int. Cl.

C08F 4/642
C08F210/00
C08F212/04

(21) Application number: **08336085**(22) Date of filing: **16 . 12 . 96**(71) Applicant: **MITSUI CHEM INC**

(72) Inventor: **MUKOYAMA MITSUAKI**
MITANI MAKOTO
HAYAKAWA MICHIIYA
YAMADA TORU

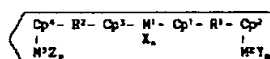
(54) **CATALYST FOR COPOLYMERIZATION OF
 ALPHA-OLEFIN AND AROMATIC VINYL
 COMPOUND, PRODUCTION OF COPOLYMER OF
 ALPHA-OLEFIN AND AROMATIC VINYL
 COMPOUND, AND NEW TRANSITION METAL
 COMPOUND**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst having a high copolymerization reactivity with an aromatic vinyl compound and a permissibility to broadly control its composition ratio and giving an α -olefin/aromatic vinyl compound copolymer with high randomness, and to provide a method for preparing the catalyst.

SOLUTION: This catalyst comprises a transition metal compound (A) shown by the formula (M^1 is Zr, Ti, Hf, etc.; M^2 and M^3 are each Fe, etc.; Cp^1 , Cp^2 , Cp^3 and Cp^4 are each a group having a cyclopentadienyl skeleton; R^1 and R^2 are each a substituted silylene group, etc.; X, Y and Z are each a cyclopentadienyl group, etc.; and (n), (m) and (p) are each 1 to 5.), and an organoaluminumoxyl compound or organoboron compound (B). The producing method of the other objective α -olefin/aromatic vinyl compound copolymer is to copolymerize an α -olefin and an aromatic vinyl compound in the presence of this catalyst.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



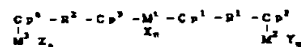
M^1 : Zr, Ti, Hf など M^2, M^3 : Fe など
 Cp^1, Cp^2, Cp^3, Cp^4 : シクロペンタジエン骨格を有する基
 X, Y, Z : シクロペンタジエン基など
 R^1, R^2 : 置換シリル基など
 $n: 1-5 \quad m: 1-5 \quad p: 1-5$

α -オレフィン
 芳香族Vinyl化合物

有機アルミニウムオキシ化合物

または
 有機ボウ素化合物

(有機アルミニウム化合物)



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168112

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642

C 0 8 F 4/642

210/00

210/00

212/04

212/04

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願平8-336085

(22) 出願日

平成8年(1996)12月16日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 向山 光 昭

東京都杉並区南荻窪一丁目15番18号

(72) 発明者 三 谷 誠

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 早 川 道 也

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

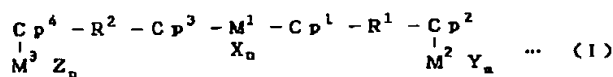
(54) 【発明の名称】 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒、 α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法および新規な遷移金属化合物

(57) 【要約】

【課題】 芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、組成比の幅広い制御が可能で、かつランダム性の強い α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体が得られる触媒および製法を提供すること。

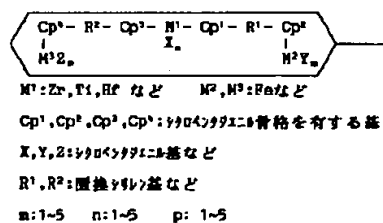
【解決手段】 式 (I) で表される遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物 (B) とからなる触媒。上記触媒の存在下に α -オレフィンと芳香族ビニル化合物を共重合する α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法。

【化1】



(M¹はZr、Ti、Hfなど、M²、M³はFeなど、Cp¹、Cp²、Cp³、Cp⁴はシクロペンタジエニル骨格を有する基、R¹、R²は置換シリレン基など、X、Y、Zはシクロペンタジエニル基など、n、m、pは、1～5)

(A) 遷移金属成分



(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

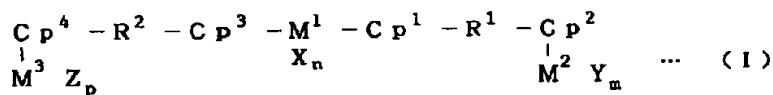
または
有機ホウ素化合物

(有機アルミニウム化合物)

 α -オレフィン
芳香族ビニル化合物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物と、 (B) 有機アルミニウムオキシ化合物また *



(式中、M¹は、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wおよびランタノイド類金属から選ばれる1種の遷移金属であり、M²はMn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、CdおよびHgから選ばれる1種の遷移金属であり、M³は遷移金属であり、M¹とM³、M²とM³とは、互いに同一でも異な

っていてもよく、Cp¹、Cp²、Cp³およびCp⁴は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有していてもよく、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は同一でも異なっているともよく、R¹およびR²は、炭素原子、ケイ素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子のいずれかを含む2価の結合基、または単結合であり、これらの基は同一でも異なっているともよく、X、YおよびZは、炭化水素基、含窒素基、含酸素基、含ケイ素基、含リン基および含イオウ基から選ばれる基、またはハロゲン原子および水素原子から選ばれる原子であって、これらの基および原子は同一でも異なっているともよく、また、一組のXとY、一組のYとZ、または一組のXとZとは—O—および—S—から選ばれる結合基、または酸素原子、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含む2価の結合基を形成していてもよく、

nは、1～4の整数であり、

mは、1～5の整数であり、

pは、1～5の整数である)

【請求項2】 前記遷移金属化合物が前記式 (I) において、M¹は、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaから選ばれる1種の遷移金属であり、M²およびM³

は、互いに同一でも異なっているともよく、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、NiおよびPdから選ばれる遷移金属である請求項1に記載のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒。

【請求項3】 前記遷移金属化合物が前記式 (I) において、M¹は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²およびM³は、互いに同一でも異なっているともよく、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる遷移金属であり、

R¹およびR²は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であ

*は有機ホウ素化合物とからなることを特徴とするα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒；

【化1】

※り、これらの基は同一でも異なっているともよく、Yで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、

Zで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基である請求項1に記載のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒。

【請求項4】 前記遷移金属化合物が前記式 (I) において、

M¹は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²およびM³は、Feであり、

R¹およびR²は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であり、これらの基は同一でも異なっているともよく、

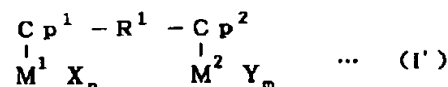
Xで示される基は、ハロゲン原子であり、

Yで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、

Zで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基である請求項1に記載のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒。

【請求項5】 (A') 下記一般式 (I') で表される遷移金属化合物と、 (B) 有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物とからなることを特徴とするα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒；

【化2】



(式中、M¹は、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wおよびランタノイド類金属から選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、CdおよびHgから選ばれる1種の遷移金属であり、

Cp¹およびCp²は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有していてもよく、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は同一でも異なっているともよく、R¹は、炭素原子、ケイ素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子のいずれかを含む2

価の結合基、または単結合であり、

XおよびYは、炭化水素基、含窒素基、含酸素基、含ケイ素基、含リン基および含イオウ基から選ばれる基、またはハロゲン原子および水素原子から選ばれる原子であって、これらの基および原子は同一でも異なっているもよく、また、一組のXとYとは-O-および-S-から選ばれる結合基、または酸素原子、窒素原子、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含む2価の結合基を形成しているもよく、

nは、1～5の整数であり、

mは、1～5の整数である)

【請求項6】 前記遷移金属化合物が前記式(I')において、M¹は、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaから選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、NiおよびPdから選ばれる1種の遷移金属である請求項5に記載のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒。

【請求項7】 前記遷移金属化合物が前記式(I')において、

M¹は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる1種の遷移金属であり、

R¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であり、Xで示される基のうち少なくとも1つがアルコキシ基またはハロゲン原子であり、

Yで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有しているもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基である請求項5に記載のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒。

【請求項8】 前記遷移金属化合物が前記式(I')において、

M¹はZr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²はFeであり、

R¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であり、

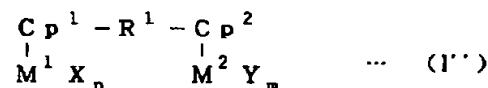
Xで示される基のうち少なくとも1つがハロゲン原子であり、

Yで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有しているもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基である請求項5に記載のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒。

【請求項9】 請求項1～8のいずれかに記載されたα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒の存在下にα-オレフィンと芳香族ビニル化合物を共重合することを特徴とするα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法。

【請求項10】 下記一般式(I'')で表される新規な遷移金属化合物;

【化3】



(式中、M¹は、Ti、ZrおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる1種の遷移金属であり、

Cp¹およびCp²は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有しているもよく、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は同一でも異なっているもよく、R¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基および置換シリレン基から選ばれる1種の結合基または単結合であり、

Xは、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子および水素原子から選ばれる少なくとも1種の基または原子であり、

Yは、シクロペンタジエニル基、シクロオクタジエニル基、ノルボルナジエニル基、アルキルスルホン基、アリールスルホン基およびCO基から選ばれる少なくとも1種の基であり、これらの基は置換基を有しているもよく、

nは、1～5の整数であり、

mは、1～5の整数である)

【発明の詳細な説明】

【0001】

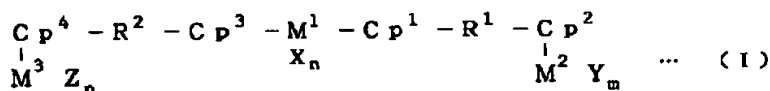
【発明の技術分野】 本発明は、α-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒およびα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合の製造方法に関し、さらに詳しくは、特定の遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物成分または有機ホウ素化合物成分とからなるα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒およびこの触媒の存在下におけるα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合の製造方法に関するものである。また、本発明は、たとえばオレフィン重合用触媒成分などとして用いられる新規な遷移金属化合物に関するものである。

【0002】

【発明の技術的背景】 α-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体は、弾性率が低く耐衝撃性に優れることや良好な電気特性を示すことが知られている。このα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の物性を制御し種々の有用な物性を発現させるためには、共重合体を作できるだけランダムな構造とし、しかもα-オレフィンと芳香族ビニル化合物との組成比を広い範囲で制御する必要がある。しかし、従来α-オレフィンと芳香族ビニル化合物は重合反応性が大きく異なるため、これらのモノマー間のランダムな共重合は困難であった。例えばチタン系チーグラール固体触媒を用いてエチレンとスチレンと

の共重合が検討されたが、生成した共重合体中のスチレン含量は1モル%以下と低いものであった(Polymer Bulletin, 20, 237(1988) 参照)。また均一系触媒を用いた場合には、それぞれのモノマーの単独重合が進行してホモポリマーの混合物のみが生成したり、共重合が進行する場合でも芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が低く、生成共重合体中の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物との組成比を制御できる範囲が限定されるなどの多くの問題点がある。

【0003】最近、特定の構造の錯体触媒がエチレンとスチレンの交互共重合体を与えることが報告されている(特開平3-25007号公報参照)。しかしこの方法によるとスチレン含量は常に50モル%であり、エチレンとスチレンの組成比を変化させることにより共重合体の物性を制御することは不可能である。また α -オレフィンと芳香族ビニル化合物との共重合に有効であるとする錯体触媒が特開平3-163088号公報に記載されている。しかしこの触媒を用いた場合でもスチレン含量は最高47モル%でありそれ以上のスチレン含量は報告されていない。またペンタメチルシクロペンタジエニルチタン錯体を用いたエチレンとスチレンの共重合が検討されたが、生成するポリマーは非常にブロック性の強い共重合体であり、それぞれのホモポリマーのガラス転移温度に相当するガラス転移温度を示すなど基本的物性はホモポリマーの混合物と大差がない(特開平3-7705号公報参照)。このような状況のもと、芳香族ビニル*



【0007】(式中、 M^1 は、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wおよびランタノイド類金属から選ばれる1種の遷移金属であり、 M^2 はMn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、CdおよびHgから選ばれる1種の遷移金属であり、 M^3 は遷移金属であり、 M^1 と M^2 、 M^2 と M^3 とは、互いに同一でも異なっているもよく、 Cp^1 、 Cp^2 、 Cp^3 および Cp^4 は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有しているもよく、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は同一でも異なっているもよく、 R^1 および R^2 は、炭素原子、ケイ素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子のいずれかを含む2価の結合基、または単結合であり、これらの基は同一でも異なっているもよく、X、YおよびZは、炭化水素基、含窒素基、含酸素基、含ケイ素基、含リン基および含イオウ基から選ばれる基、またはハロゲン原子および水素原子から選ばれる原子であって、これらの基および原子は同一でも異なっているもよく、また、一組のXとY、一組のYとZ、または一組のXとZとは-O-およ

* 化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能であり、かつランダム性の強い構造の共重合体を与える α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒の出現が強く望まれていた。また、このような共重合に用いられる触媒成分として有用な新規な遷移金属化合物の出現が望まれていた。

【0004】

【発明の目的】本発明は上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって α -オレフィンと芳香族ビニル化合物との共重合において、芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能であり、かつランダム性の強い構造の共重合体を与える触媒を提供することを目的とすると共に、この触媒を用いた α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の共重合方法を提供することを目的としている。また、本発明は、前記触媒の触媒成分として用いられる遷移金属化合物を提供することを目的としている。

【0005】

【発明の概要】本発明に係る第1の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物とからなることを特徴としている。

【0006】

【化4】

び-S-から選ばれる結合基、または酸素原子、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含む2価の結合基を形成しているもよく、nは、1~4の整数であり、mは、1~5の整数であり、pは、1~5の整数である)

本発明では、前記遷移金属化合物が前記式(I)において、 M^1 は、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaから選ばれる1種の遷移金属であり、 M^2 および M^3 は、互いに同一でも異なっているもよく、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、NiおよびPdから選ばれる遷移金属であることが好ましい。

【0008】また、本発明では、前記遷移金属化合物が前記式(I)において、 M^1 は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、 M^2 および M^3 は、互いに同一でも異なっているもよく、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる遷移金属であり、 R^1 および R^2 は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であり、これらの基は同一でも異なっているもよく、Yで示される

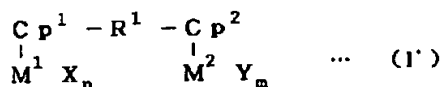
基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、Zで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であることが好ましい。

【0009】さらに、本発明では、前記遷移金属化合物が前記式(1)において、M¹は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²およびM³は、Feであり、R¹およびR²は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であり、これらの基は同一でも異なっているもよく、Xで示される基は、ハロゲン原子であり、Yで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、Zで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であることが好ましい。

【0010】本発明に係る第2のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、(A')下記一般式(1')で表される遷移金属化合物と、(B)有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物とからなることを特徴としている。

【0011】

【化5】



【0012】(式中、M¹は、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wおよびランタノイド類金属から選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、CdおよびHgから選ばれる1種の遷移金属であり、Cp¹およびCp²は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有していてもよく、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は同一でも異なっているもよく、R¹は、炭素原子、ケイ素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子のいずれかを含む2価の結合基、または単結合であり、XおよびYは、炭化水素基、含窒素基、含酸素基、含ケイ素基、含リン基および含イオウ基から選ばれる基、またはハロゲン原子および水素原子から選ばれる原子であって、これらの基および原子は同一でも異なっているもよく、また、一組のXとYとは-O-および-S-から選ばれる結合基、または酸素原子、窒素原子、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含む2価の結合基を形成していてもよく、nは、1~5の整数であり、mは、

1~5の整数である)

本発明では、前記遷移金属化合物が前記式(1')において、M¹は、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaから選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、NiおよびPdから選ばれる1種の遷移金属であることが好ましい。

【0013】また、本発明では、前記遷移金属化合物が前記式(1')において、M¹は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる1種の遷移金属であり、R¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であり、Xで示される基のうち少なくとも1つがアルコキシ基またはハロゲン原子であり、Yで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であることが好ましい。

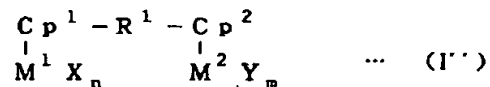
【0014】さらに、本発明では、前記遷移金属化合物が前記式(1')において、M¹はZr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²はFeであり、R¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であり、Xで示される基のうち少なくとも1つがハロゲン原子であり、Yで示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であることが好ましい。

【0015】本発明に係るα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法は、上記のようなα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒の存在下にα-オレフィンと芳香族ビニル化合物を共重合することを特徴としている。

【0016】本発明に係る新規な遷移金属化合物は、下記一般式(1'')で表されることを特徴としている。

【0017】

【化6】



【0018】(式中、M¹は、Ti、ZrおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる1種の遷移金属であり、Cp¹およびCp²は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有していてもよく、これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は同一でも異なっているもよく、R¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基および置換シリレン基から選ばれる1種の結合基または単結合であり、Xは、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子および水素原子から

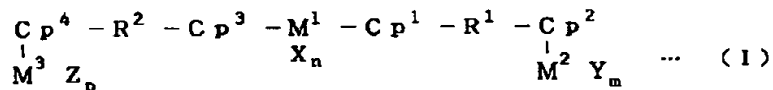
選ばれる少なくとも1種の基または原子であり、Yは、シクロペンタジエニル基、シクロオクタジエニル基、ノルボルナジエニル基、アルキルスルホン基、アリールスルホン基およびC〇基から選ばれる少なくとも1種の基であり、これらの基は置換基を有していてもよく、nは、1～5の整数であり、mは、1～5の整数である）。

【0019】本発明に係るα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒およびα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法は、触媒成分として前記のような遷移金属化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物とを組み合わせ用いているので、芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能で、かつランダム性の強い構造の共重合体を得られる。

【0020】本発明に係る新規な遷移金属化合物を用いて例えばα-オレフィンと芳香族ビニル化合物とを共重合すると、芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能で、かつランダム性の強い構造の共重合体を得られる。

【0021】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒、α-オレフィン*



【0028】式中、M¹は、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Wおよびランタノイド類金属から選ばれる1種の遷移金属である。M²は、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、CdおよびHgから選ばれる1種の遷移金属である。

【0029】M³は遷移金属であり、具体的にはM¹と同様の遷移金属およびM²と同様の遷移金属から選ばれる1種の遷移金属である。なお、M¹とM³、M²とM³とは、互いに同一でも異なってもよい。

【0030】これらのなかでは、M¹は、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaから選ばれる1種の遷移金属であり、M²およびM³は、互いに同一でも異なってもよく、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、NiおよびPdから選ばれる遷移金属であることが好ましく、M¹は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²およびM³は、互いに同一でも異なってもよく、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる遷移金属であることがより好ましく、M¹は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²およびM³は、Feであることが特に好ましい。

【0031】Cp¹、Cp²、Cp³およびCp⁴はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、

*・芳香族ビニル化合物共重合体の製造方法および新規な遷移金属化合物について具体的に説明する。

【0022】本発明に係る第1のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、後述するような遷移金属化合物（A）と、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物（B）とから形成されている。

【0023】本発明に係る第2のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、後述するような遷移金属化合物（A'）と、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物（B）とから形成されている。

【0024】図1に本発明に係る第1のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒の調製工程の一例を示し、図2に本発明に係る第2のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒の調製工程の一例を示す。

【0025】まず、本発明に係る第1および第2のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒に用いられる各成分について説明する。

【0026】本発明に係る第1のα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒に用いられる遷移金属化合物（A）は、下記一般式（I）で表される化合物である。

【0027】

【化7】

これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有していてもよい。また、Cp¹、Cp²、Cp³およびCp⁴は、同一でも異なってもよい。

【0032】ここでシクロペンタジエニル骨格を有する基としては、シクロペンタジエニル基、インデニル基、テトラヒドリンデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。

【0033】シクロペンタジエニル骨格を有する基に結合してもよい置換基としては、炭素原子数が1～20の炭化水素基、パーフルオロアルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子などが挙げられる。

【0034】炭素原子数が1～20の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などのアルキル基、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基などのアルケニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基などのアリーラル基、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基などのアリーラル基などが挙げられる。

【0035】パーフルオロアルキル基としては、トリフ

ルオロメチル基、ノナフルオロブチル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

【0036】ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。前記炭化水素基は、相互に結合して環を形成していてもよく、この環は二重結合を有していてもよい。

【0037】シクロペンタジエニル骨格を有する基としては、具体的には、シクロペンタジエニル基；メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、*n*-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基フェニルシクロペンタジエニル基などのアリール置換シクロペンタジエニル基；インデニル基、フルオレニル基、アルキル置換インデニル基、アルキル置換フルオレニル基などを挙げることができる。

【0038】 R^1 および R^2 は、炭素原子、ケイ素原子、スズ原子、ゲルマニウム原子、リン原子、イオウ原子のいずれかを含む2価の結合基、または単結合であり、好ましくはアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基、2価のスズ含有基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合である。なお、これらの結合基中に、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、リン原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0039】具体的には、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基；イソプロピリデン基、ジフェニルメチレン基などの置換アルキレン基；ジメチルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジフェニルシリレン基およびメチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基；前記置換シリレン基のケイ素をスズに置換した2価のスズ含有基；前記置換シリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換した2価のゲルマニウム含有基が挙げられる。

【0040】これらのなかでは、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であることが好ましい。

【0041】 X 、 Y および Z は、炭化水素基、含窒素基、含酸素基、含ケイ素基、含リン基および含イオウ基から選ばれる基、またはハロゲン原子および水素原子から選ばれる原子である。

【0042】具体的には、炭化水素基としては前記と同様の炭素原子数が1~20の炭化水素基、前記 Cp^1 ~ Cp^4 と同様のシクロペンタジエニル骨格を有する基、エチレン基、アセチレン基、ブタジエン基、アリル基、シクロオクタジエニル基、ノルボルナジエニル基、シクロオクタテトラエニル基、ペンタジエニル基などが挙げられる。

【0043】含窒素基、含酸素基、含ケイ素基、含リン基および含イオウ基としては、 $-NR^3$ 、 $-NR^4$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-SCN$ 、 $-OR^5$ 、 $-OCO R^6$ 、 CO 、 $-C(O)R^7$ 、 $-OSiR^8$ 、 $-CH_2SiR^9$ 、 $-PR^3$ 、 $-P(OR^4)_3$ 、 $-SR^5$ 、 $-SOR^6$ 、 $-SO_2R^7$ 、 $-OSO_2R^8$ （ただし R^3 は、水素原子または炭素原子数が1~20の炭化水素基あるいは該炭化水素基中の水素のうちのいくつかがヘテロ原子によって置換された残基）などで示される基が挙げられ、より具体的には $-N(C_2H_5)_3$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、ピロール、ピリジン、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-O-i-C_3H_7$ 、 $-O-tert-C_4H_9$ 、 $-OPh$ 、 $-OCOPh$ 、 $-C(O)CH_3$ 、 $-OSi(CH_3)_3$ 、 $-CH_2Si(CH_3)_3$ 、 $-P(CH_3)_3$ 、 $-P(C_4H_9)_3$ 、 $-PPH_3$ 、 $-P(CH_3)_2Ph$ 、 $-P(CH_3)Ph_2$ 、 $-P(O-C_2H_5)_3$ 、 $-P(Oiso-C_3H_7)_3$ 、 $-OSO_2PhCH_3$ 、 $-OSO_2CF_3$ などが挙げられる（ただし、 Ph はフェニル基）。

【0044】これらのなかでは、 $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-O-i-C_3H_7$ 、 $-O-tert-C_4H_9$ などのアルコキシ基が好ましい。

【0045】ハロゲン原子としては、前記と同様のものが挙げられる。 X で示される基と Y で示される基とは、 R^1 、 R^2 として例示したものと同様の結合基を介して、または直接に結合されていてもよく、 Y で示される基と Z で示される基とは、 R^1 、 R^2 として例示したものと同様の結合基を介して、または直接に結合されていてもよく、 X で示される基と Z で示される基とは、 R^1 、 R^2 として例示したものと同様の結合基を介して、または直接に結合されていてもよい。

【0046】 X で示される基が複数存在する場合は、それぞれ同一でも異なってもよく、 Y で示される基が複数存在する場合は、それぞれ同一でも異なってもよく、 Z で示される基が複数存在する場合は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 X で示される基と Y で示される基と Z で示される基とは、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0047】 X で示される基は、ハロゲン原子であることが好ましい。 Y で示される基が複数存在する場合は、 Y で示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であることが好ましい。

【0048】 Z で示される基が複数存在する場合は、 Z で示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であることが好ましい。

【0049】また、一組の X と Y 、一組の Y と Z 、一組の X と Z とは $-O-$ および $-S-$ から選ばれる結合基、または酸素原子、窒素原子、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子およびイオウ原子から選ばれ

る少なくとも1種の原子を含む2価の結合基を形成していてもよい。

【0050】酸素原子、窒素原子、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子またはイオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含む2価の結合基としては、たとえば、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{R}^*- \text{O} - \text{R}^* -$ (R^* は前記と同様の基)などの2価の結合基；前記と同様のシリレン基、置換シリレン基などのケイ素原子を含む2価の結合基；上記置換シリレン基のケイ素をゲルマニウムに置換したゲルマニウム原子を含む2価の結合基などを挙げることができる。

【0051】 n は、1～4の整数であり、好ましくは1～2の整数である。 m は、1～5の整数である、好まし*

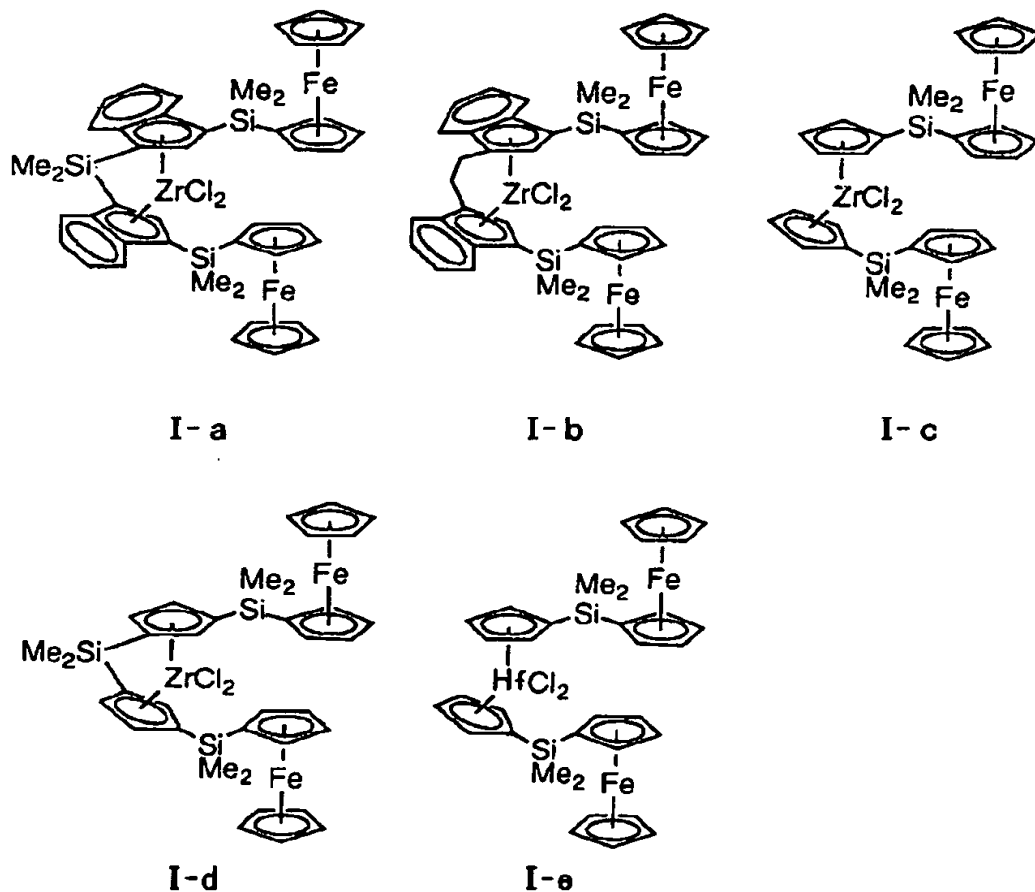
*くは1～3の整数である。 p は、1～5の整数である、好ましくは1～3の整数である。

【0052】なお、 Cp^2 と Y 、 Cp^1 と Z は、 R^1 として例示したものと同様の結合基を介して、または直接に結合されていてもよい。また、 Cp^1 と Cp^2 とは R^1 に加え、さらに R^1 として例示したものと同様の結合基を介して結合されていてもよく、 Cp^3 と Cp^4 、とは R^2 に加え、さらに R^2 として例示したものと同様の結合基を介して結合されていてもよい。

【0053】以下に上記一般式(I)で表される遷移金属化合物の具体例を示す。

【0054】

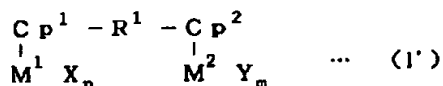
【化8】



【0055】本発明に係る第2の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒に用いられる遷移金属化合物(A')は、下記一般式(I')で表される化合物である。

【0056】

【化9】



【0057】式中、 M^1 および M^2 は、前記式(I)の定義と同様である。これらのなかでは、 M^1 は、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaから選ばれる1種の遷

移金属であり、 M^2 は、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、NiおよびPdから選ばれる1種の遷移金属であることが好ましく、 M^1 は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、 M^2 は、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる1種の遷移金属であることがより好ましく、 M^1 は、Zr、TiおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、 M^2 は、Feであることが特に好ましい。

【0058】 Cp^1 および Cp^2 は、前記式(I)の定義と同様であり、 Cp^1 および Cp^2 は、同一でも異なってもよい。これらのなかではシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシ

クロペンタジエニル基、フェニルシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などが好ましい。

【0059】 R^1 は、前記式(I)の定義と同様である。

【0060】これらのなかでは、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基、置換シリレン基および2価のゲルマニウム含有基から選ばれる1種の結合基、または単結合であることが好ましい。

【0061】 X および Y は、前記式(I)の定義と同様である。 X で示される基と Y で示される基とは、 R^1 、 R^2 として例示したものと同様の結合基を介して、または直接に結合されていてもよい。

【0062】 X で示される基が複数存在する場合は、それぞれ同一でも異なってもよく、 Y で示される基が複数存在する場合は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、 X で示される基と Y で示される基とは、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0063】 X で示される基が複数存在する場合は、 X で示される基のうち少なくとも1つがアルコキシ基またはハロゲン原子であることが好ましく、 X で示される基がすべてのアルコキシ基またはハロゲン原子であることが好ましい。

【0064】 Y で示される基が複数存在する場合は、 Y^*

*で示される基のうち少なくとも1つが置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル骨格を有する基であることが好ましい。

【0065】また、一組の X と Y とは—O—、—S—から選ばれる結合基、または酸素原子、窒素原子、炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子、リン原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含む2価の結合基を形成していてもよい。

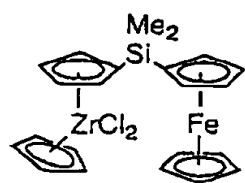
【0066】 n は、1～5の整数であり、好ましくは1～3の整数である。 m は、1～5の整数である、好ましくは1～3の整数である。なお、 Cp^1 と X 、 Cp^2 と Y は、 R^1 として例示したものと同様の結合基を介して、または直接に結合されていてもよい。また、 Cp^1 と Cp^2 とは R^1 に加え、さらに R^1 として例示したものと同様の結合基を介して結合されていてもよい。

【0067】以下に上記一般式(I')で表される遷移金属化合物の具体例を示す。なお、下記構造式中を示し、CODはシクロオクタジエニル基を示し、Meはメチル基を示し、Etはエチル基を示し、i-Prはイソプロピル基を示す。

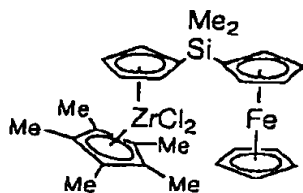
【0068】

【化10】

17

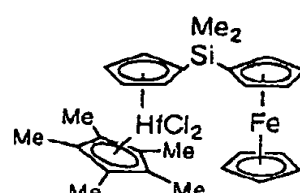


I'-a

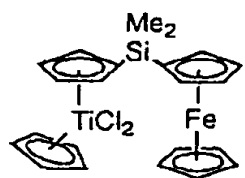


I'-b

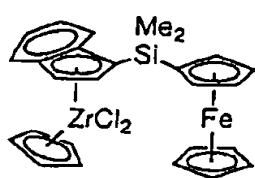
18



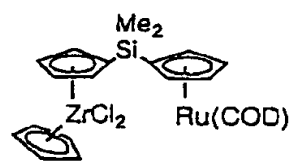
I'-c



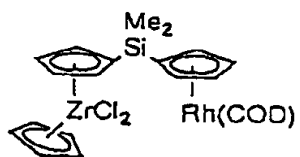
I'-d



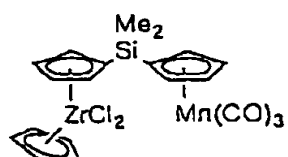
I'-e



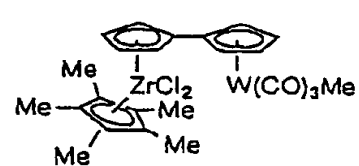
I'-f



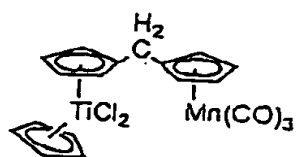
I'-g



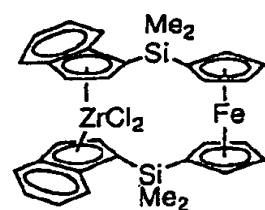
I'-h



I'-i



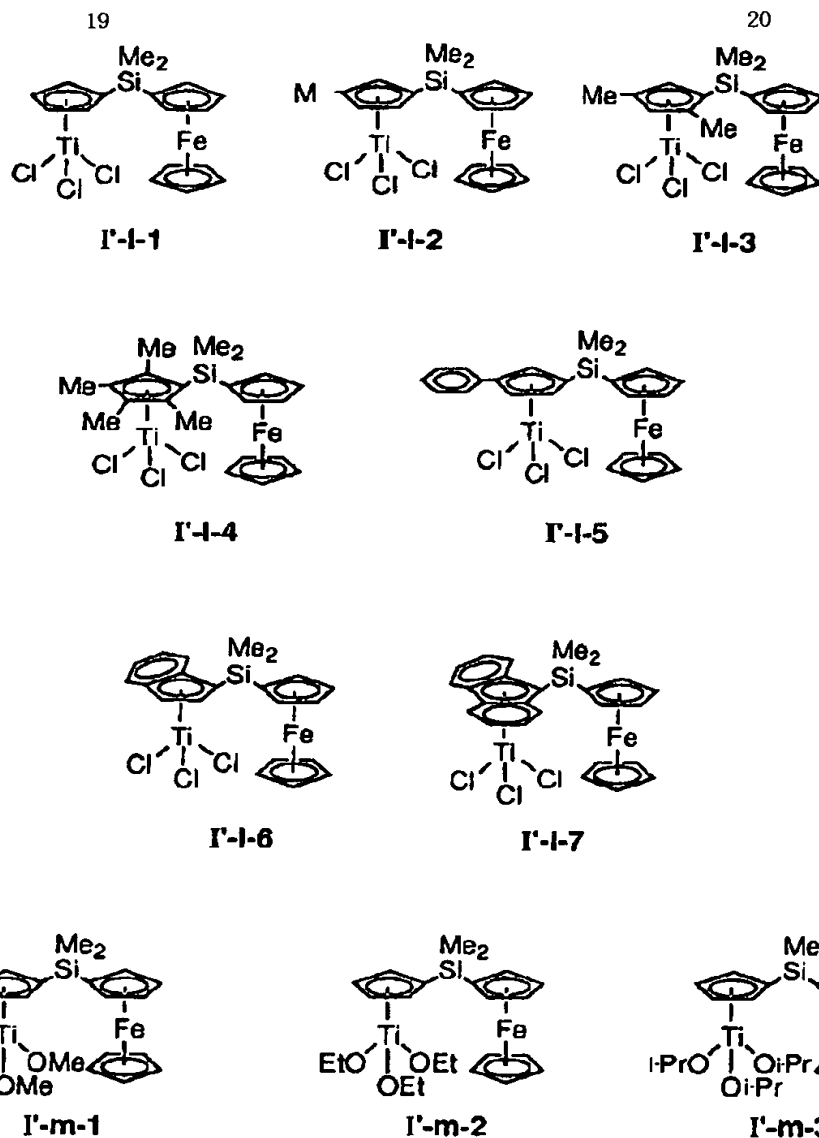
I'-j



I'-k

【0069】

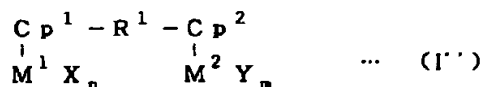
【化11】



【0070】上記のような一般式 (I') で表される遷移金属化合物のうち、下記式 (I'') で表される化合物は新規な化合物である。

【0071】

【化12】



【0072】式中、M¹は、Ti、ZrおよびHfから選ばれる1種の遷移金属であり、M²は、Mn、Fe、RuおよびRhから選ばれる1種の遷移金属である。Cp¹およびCp²は、シクロペンタジエニル骨格を有する基であり、該シクロペンタジエニル骨格を有する基は置換基を有していてもよく、具体的には前記と同様の基が挙げられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基は同一でも異なってもよい。

【0073】R¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基および置換シリレン基から選ばれる1種の結合基または単結合であり、具体的には前記と同様の

基が挙げられる。

【0074】Xは、アルコキシ基、アルキル基、アミノ基、シリル基、ハロゲン原子および水素原子から選ばれる少なくとも1種の基または原子であり、具体的には前記と同様の基または原子が挙げられる。これらのなかでは、アルコキシ基またはハロゲン原子が好ましい。

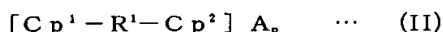
【0075】Yは、シクロペンタジエニル基、シクロオクタジエニル基、ノルボルナジエニル基、アルキルスルホン基、アリールスルホン基およびCO基から選ばれる少なくとも1種の基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。具体的には前記と同様の基が挙げられる。これらのなかでは置換基を有していてもよいシクロペンタジエニル基が好ましい。

【0076】nは、1～5の整数であり、好ましくは1～3の整数である。mは、1～5の整数であり、好ましくは1～3の整数である。上記のような一般式 (I') で表される遷移金属化合物は、たとえば下記式 (II) で表される化合物と、下記式 (III) で表される化合物と、下記式 (IV) で表される化合物とを溶媒中で接触させる

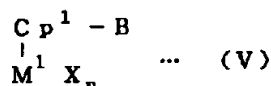
ことにより調製することができる。

【0077】また、下記式 (II) で表される化合物と、下記式 (III) で表される化合物と、下記式 (IV) で表される化合物とを段階的に反応させてもよく、式 (II) で表される化合物と式 (III) で表される化合物とを溶媒中で反応させた後、該溶媒中に式 (IV) で表される化合物を添加し反応させることにより調製することができる、式 (II) で表される化合物と式 (IV) で表される化合物とを溶媒中で反応させた後、該溶媒中に式 (III) で表される化合物を添加し反応させることにより調製することもできる。

【0078】

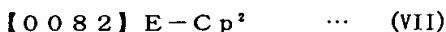


(式中 Cp^1 、 Cp^2 および R^1 は、式 (I') における定義と同様であり、 A はリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属；タリウム、アルミニウム；トリメチルスタニル基、トリメチルシリル基などであり、 p *



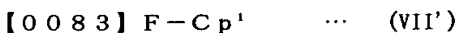
【0081】(式中、 Cp^1 、 Cp^2 、 M^1 、 M^2 、 X 、 Y 、 n および m は、式 (I') で説明した定義と同様であり、 B および C は反応して式 (I') で定義されている R^1 を生成するような置換基である。)

さらには、前記式 (V) で表される化合物と、下記式 (VII) で表される化合物と、式 (IV) で表される化合物を段階的に反応させてもよく、前記式 (V) で表される化合物と、下記式 (VII) で表される化合物とを反応させて $Cp^1-R^1-Cp^2$ 部分を形成した後、式 (IV) で表される化合物を溶媒中で接触させることによっても調製することができる。



(式中、 Cp^2 は、前記式 (I') の定義と同様であり、 E は前記式 (V) 中の B と反応して式 (I') で定義されている R^1 を生成するような置換基である。)

さらにまた、前記式 (VI) で表される化合物と、下記式 (VII') で表される化合物と、式 (III) で表される化合物を段階的に反応させてもよく、前記式 (VI) で表される化合物と、下記式 (VII') で表される化合物とを反応させて $Cp^1-R^1-Cp^2$ 部分を形成した後、式 (II I) で表される化合物を溶媒中で接触させることによっても調製することができる。



(式中、 Cp^1 は、前記式 (I') の定義と同様であり、 F は前記式 (VI) 中の C と反応して式 (I') で定義されている R^1 を生成するような置換基である。)

これらの反応については、Organometallics 1987, 6, 89 7; Organometallics 1990, 9, 2142; Organometallics 1989, 8, 2107; Organometallics 1992, 11, 3942; J. Organomet. Chem. 1990, 383, 227; SYNLETT 1990, 493 など知ら

* は1または2である。)



(式中、 M^1 、 X および n は、式 (I') における定義と同様であり、 Z^1 はハロゲン原子である。)



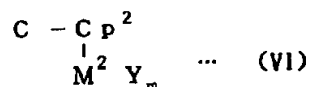
(式中、 M^2 、 Y および m は、式 (I') における定義と同様であり Z^2 はハロゲン原子である。)

このようにして得られた前記式 (I') で表される遷移金属化合物中の X および Y は、さらに一般に知られている配位子交換反応によって変換することが可能である。

【0079】また、前記の式 (I') で表される遷移金属化合物は、下記式 (V) で表される化合物と下記式 (V I) で表される化合物を溶媒中で接触させることにより調製することができる。

【0080】

【化13】



れている。

【0084】次に、本発明において上記遷移金属化合物 (A) または遷移金属化合物 (A') とともに用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (B) について説明する。有機アルミニウムオキシ化合物 (B) は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に開示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0085】従来公知のアルミノキサンは、たとえば下記のような方法によって製造することができる。

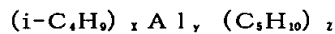
(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、有機アルミニウム化合物と吸着水あるいは結晶水と反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気作用させる方法。

(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0086】なお、該アルミノキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。また回収された上記のアルミノキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【0087】アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*sec*-ブチルアルミニウム、トリ *tert*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムプロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライ*



(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

【0090】アルミノキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化合物とりわけ、塩素化合物、臭素化合物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

【0091】また、本発明で用いることのできるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、アルミノキサンと、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0092】上記のような有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、通常、トルエン溶液として市販されるかまたは取り扱われている。なお、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。

【0093】このような有機アルミニウムオキシ化合物(B)と、前記遷移金属化合物(A)とからなる第1の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒およ

*ド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【0088】これらのうち、トリアルキルアルミニウムおよびトリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、有機アルミニウム化合物として、下記一般式(VIII)で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0089】

… (VIII)

び有機アルミニウムオキシ化合物(B)と、前記遷移金属化合物(A')とからなる第2の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能で、かつランダム性の強い構造の共重合体を与える。なお、第1の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒において遷移金属化合物

(A)および/または有機アルミニウムオキシ化合物

(B)は担体に担持して用いてもよく、第2の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒において遷移金属化合物(A')および/または有機アルミニウムオキシ化合物(B)は担体に担持して用いてもよい。

【0094】次に、本発明の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒において上記遷移金属化合物

(A)または遷移金属化合物(A')とともに用いられる有機ホウ素化合物(B)について説明する。

【0095】本発明で用いられる有機ホウ素化合物はトリアルキルホウ素、トリアリールホウ素、トリハロゲンホウ素、およびテトラアルキルホウ素アニオン塩、テトラアリールホウ素塩、テトラハロゲンホウ素塩などを挙げることができる。なお、前記有機ホウ素化合物中のアルキル基、アリール基は、1個または複数の置換基を有していてもよい。

【0096】これらの有機ホウ素化合物としては、具体的にはトリフェニルボラン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレート、ジフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレート、シクロヘプタトリエンウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)ボレートなどを挙げることができる。これらのなかでは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオルフェニル)

ボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオルフェニル）ボレートが好ましい。

【0097】このような有機ホウ素化合物（B）と、前記遷移金属化合物（A）とからなる第1の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒および有機ホウ素化合物（B）と、前記遷移金属化合物（A'）とからなる第2の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能で、かつランダム性の強い構造の共重合体を与える。なお、第1の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒において遷移金属化合物（A）および／または有機ホウ素化合物（B）は担体に担持して用いてもよく、第2の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒において遷移金属化合物（A'）および／または有機アルミニウムオキシ化合物（B）は担体に担持して用いてもよい。

【0098】本発明に係る第1の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物（A）と有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物（B）とから形成されるが、これらとともに必要に応じて有機アルミニウム化合物（C）を含有していてもよい。

【0099】また本発明に係る第2の α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、上記のような遷移金属化合物（A'）と有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物（B）とから形成されるが、これらとともに必要に応じて有機アルミニウム化合物（C）を含有していてもよい。

【0100】このような有機アルミニウム化合物（C）としては、たとえば下記式（IX）で表される有機アルミニウム化合物を挙げることができる。



（式中、 R^d は、炭素原子数が1～12の炭化水素基であり、Xは、ハロゲン原子または水素原子であり、nは、1～3である。）

上記式（IX）において、 R^d は、炭素原子数が1～12の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などであるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0101】有機アルミニウム化合物（C）としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチ

ルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0102】また有機アルミニウム化合物（C）として、下記式（X）で表される化合物を用いることもできる。



（式中、 R^d は、上記と同様であり、Wは、 $-OR^e$ 基、 $-OSiR^f$ 基、 $-OAlR^g$ 基、 $-NR^h$ 基、 $-SiR^i$ 基または $-N(R^j)AlR^k$ 基であり、nは、1または2であり、 R^e 、 R^f 、 R^g および R^h は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^i は、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^j および R^k は、メチル基、エチル基などである。）
上記式（X）で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が挙げられる。

（1） $R^d_n Al (OR^e)_{3-n}$ で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

（2） $R^d_n Al (OSiR^f)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al (OSiEt_3)$ など；

（3） $R^d_n Al (OAlR^g)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2Al OAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al OAl (iso-Bu)_2$ など；

（4） $R^d_n Al (NR^h)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Me_2Al NEt_2$ 、 $Et_2Al NHMe$ 、 $Me_2Al NHEt$ 、 $Et_2Al N (SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al N (SiMe_3)_2$ など；

（5） $R^d_n Al (SiR^i)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $(iso-Bu)_2Al SiMe_3$ など；

（6） $R^d_n Al (N(R^j)AlR^k)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2Al N (Me) AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2Al N (Et) Al (iso-Bu)_2$ などである。

【0103】上記式 (IX) および (X) で表される有機アルミニウム化合物の中では、 R^4_1Al 、 R^4_2Al (OR^4)₃、 R^4_3Al ($OAlR^4$)₃ で表される化合物が好ましく、特に R^4 がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が好ましい。

【0104】〔重合方法〕本発明に係る第1の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物の共重合方法は、上記のような遷移金属化合物 (A) と、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物 (B) と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (C) とからなる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒の存在下で α -オレフィンと芳香族ビニル化合物を共重合している。

【0105】本発明に係る第2の α -オレフィンと芳香族ビニル化合物の共重合方法は、上記のような遷移金属化合物 (A') と、有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物 (B) と、必要に応じて有機アルミニウム化合物 (C) とからなる α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒の存在下で α -オレフィンと芳香族ビニル化合物を共重合している。

【0106】本発明では、重合はスラリー重合法、溶解重合、懸濁重合などの液相重合法で実施することができる。重合においては、不活性炭化水素溶媒あるいは重合に用いる芳香族ビニル化合物自身を溶媒として用いることもできる。

【0107】炭化水素媒体として具体的には、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素；ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などが挙げられる。

【0108】本発明においてスラリー重合法または溶液重合法で α -オレフィンと芳香族ビニル化合物を共重合する際には、遷移金属化合物 (A) [または遷移金属化合物 (A')] は、重合反応系内の該遷移金属化合物の濃度として、通常 10^{-6} ~ 10^{-2} モル/リットル、好ましくは 10^{-7} ~ 5×10^{-2} モル/リットルの量で用いられることが望ましい。遷移金属化合物 (A) [または遷移金属化合物 (A')] と、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウムとの原子比 (Al /遷移金属化合物) は、通常 $10 \sim 10000$ 、好ましくは $20 \sim 5000$ であることが望ましい。遷移金属化合物 (A) [または遷移金属化合物 (A')] と、有機ホウ素化合物とのモル比 (有機ホウ素化合物/遷移金属化合物) は、通常 $1 \sim 5000$ 、好ましくは $1 \sim 1000$ であることが望ましい。

【0109】本発明において、スラリー重合法を実施する際には、重合温度は通常 $-100 \sim 100^\circ C$ 、好ましくは $-78 \sim 50^\circ C$ の範囲であることが望ましい。液相

重合法を実施する際には、重合温度は、通常 $0 \sim 250^\circ C$ 、好ましくは $15 \sim 200^\circ C$ の範囲であることが望ましい。重合圧力は、通常、常圧ないし 100 kg/cm^2 、好ましくは常圧 $\sim 50 \text{ kg/cm}^2$ の条件下であり、重合は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方式においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0110】本発明に係る α -オレフィンと芳香族ビニル化合物との共重合に用いることのできる α -オレフィンは、炭素原子数が $2 \sim 30$ の末端二重結合を有する炭化水素化合物であり、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられ、これらのモノマーは1種単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。これらの α -オレフィンのうちエチレン、プロピレンが好ましい。またさらに分子内に他の不飽和結合を有するジエンまたはトリエン化合物や脂環骨格を有するオレフィン化合物を用いることもできる。

【0111】本発明に係る α -オレフィンと芳香族ビニル化合物との共重合に用いることのできる芳香族ビニル化合物は、置換基を有してもよいスチレン誘導体であり、置換基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。このような芳香族ビニル化合物として具体的には、スチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレンなどが挙げられる。これらの芳香族ビニル化合物のうちスチレンが好ましい。

【0112】

【発明の効果】本発明に係る α -オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合用触媒は、特定の遷移金属化合物と有機アルミニウムオキシ化合物または有機ホウ素化合物とから形成されているので、芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能であり、ランダム性の強い構造の共重合体を得ることができる。

【0113】本発明に係る新規な遷移金属化合物を用いて、たとえば α -オレフィンと芳香族ビニル化合物とを共重合すると、芳香族ビニル化合物に対する共重合反応性が高く、生成する共重合体の組成比の幅広い制御が可能であり、ランダム性の強い構造の共重合体を得ることができる。

【0114】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0115】なお、本発明においてスチレン含量は 1H -NMRの測定 ($25^\circ C$, $CDCl_3$, 溶媒、テトラメチルシラン内部標準) により芳香族部分と脂肪族部分の積分比から求めた。また共重合体の連鎖分布については文

献法 (Macromolecular Chemistry and Physics, 197, 107 1 (1996)、および第42回高分子討論会要旨集、42 巻、2292 (1993) 参照) に従い¹³C-NMR (25℃、CDCl₃, 溶媒、テトラメチルシラン内部標準) により解析した。ガラス転移温度 (T_g) は示差走査型熱量計 (DSC) により10℃/分の昇温速度で測定した。

【0116】

【合成例】全ての操作は、窒素またはアルゴンの不活性ガス雰囲気下で行った。

リチウム塩 (1) の合成

フェロセン 7.44 g (40 mmol) を含むエーテル溶液 150 ml に室温でブチルリチウムヘキサン溶液 35.1 ml (60 mmol) を滴下し、24時間反応させた。得られた反応溶液を室温で、ジクロロジメチルシラン 15.5 g (120 mmol) を含むエーテル溶液 60 ml に滴下し、さらに2時間反応させた。次に、溶媒を減圧下留去した後、ヘキサン 80 ml を加え、生成した沈殿をガラスフィルターで除いた。この溶液を濃縮して得られたオレンジ色オイルにテトラヒドロフラン 100 ml を加え、-78℃に冷却した後、シクロペンタジエニルリチウムのテトラヒドロフラン溶液 56.71 ml (27 mmol) を滴下した。-78℃で30分間反応させた後、室温まで昇温し、さらに3時間反応させた。減圧下溶媒を留去し、残渣にヘキサン 160 ml を加え不溶部をガラスフィルターで除いた後、室温でn-ブチルリチウムヘキサン溶液 15.8 ml (27 mmol) を滴下し、さらに室温で1時間反応させた。生成したオレンジ色沈殿を濾過し、ヘキサンで十分に洗浄した後、減圧下乾燥しリチウム塩 (1) 4.45 g (収率36% (フェロセン基準)) を得た。リチウム塩 (1) を下記に示す。

【0117】

【化14】



【0118】遷移金属化合物 [I'-1-1] の合成

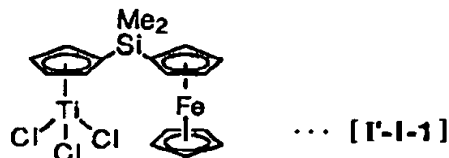
前述の方法で合成したリチウム塩 (1) 4.96 g (15.8 mmol) のヘキサントルエン懸濁液 (ヘキサン: 10 ml、トルエン: 200 ml) 懸濁液に-78℃でチタニウムテトラクロライドのヘキサン溶液 18.3 ml (17.4 mmol) を滴下した。この温度で1時間反応させた後、室温まで昇温しさらに12時間反応させた。この反応混合液の溶媒を減圧下留去した後、トルエンを加え不溶部をガラスフィルターで除き、再び溶媒を留去した。得られた固体をヘキサントルエン系より再結晶し黒色固体1.86 g (収率26%) を得た。得られた遷移金属化合物の構造は、その¹H-N

MRに基づき決定した。この遷移金属の構造は、下記のとおりである。

【0119】¹H-NMR (CDCl₃) : δ = 7.20 (t, 2H), 7.01 (t, 2H), 4.42 (t, 2H), 4.16 (t, 2H), 4.14 (s, 5H), 0.65 (s, 6H)

【0120】

【化15】



【0121】

【実施例1】50 ml の三口フラスコを窒素置換した後、合成例で製造した遷移金属化合物 [I'-1-1] を5.8 mg (0.0125 mmol) を仕込んだ。そこへトルエン15 ml およびスチレン10 ml を入れ遷移金属化合物を溶解させた後、エチレンを常圧で流通させながら内温を40℃に調節した。そこへメチルアルミノキサンを1.25 mmol 添加し重合を開始した。重合中はフラスコ内の温度を一定に保ちながらエチレンを常圧で供給した。30分間重合した後、系内にメタノールを添加することにより重合を停止し、反応溶液を大量の塩酸-メタノールに加えポリマーを析出させた。得られたポリマーを濾別後、メタノールで洗浄し減圧乾燥した。この粗ポリマーをクロロホルムに溶解し不溶部を除いた後、溶液部を濃縮し、さらにアセトンで十分に洗浄、減圧下に乾燥し共重合体を得た。重合結果および共重合体の分析結果を表1に示す。得られたポリマーを¹³C-NMRにより分析した結果、エチレン-スチレン連鎖に由来するピーク (45-47, 37, 30, 27, 25 ppm)、エチレン-エチレン連鎖に由来するピーク (30 ppm) およびスチレン-スチレン連鎖に由来するピーク (頭部-尾部結合: 40 ppm、尾部-尾部結合: 34~35 ppm) が観測され、このポリマーはエチレンとスチレンとの完全にランダム共重合体であると確認された。図3に得られたポリマーの¹³C-NMRチャートを示す。得られたポリマーがエチレンとスチレンとのランダム共重合体であることは、得られたポリマーがポリエチレン、ポリスチレンのいずれの値でもない単一のガラス転移温度を有することからも支持された。

【0122】

【実施例2~5】スチレン仕込量およびトルエン溶媒量を表1に示すように変えたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンとスチレンとの共重合を行った。結果を表1に示す。得られたポリマーは¹³C-NMRの分析により、ランダム共重合体であった。

【0123】

【実施例6】遷移金属化合物 [I'-1-1] の使用量を1.5 mg (0.0031 mmol) としたこと以外は実施

例1と同様にしてエチレンとスチレンとの共重合を行った。結果を表1に示す。得られたポリマーは¹³C-NMRの分析により、ランダム共重合体であった。

【0124】

【比較例1～2】遷移金属化合物を表1に示す化合物に変えたこと以外は実施例1と同様にしてエチレンとスチ

*レンとの共重合を行った。結果を表1に示す。比較例1の場合は、生成したポリマーは、エチレンホモポリマーとスチレンホモポリマーとの混合物となりエチレンとスチレンとの共重合体は得られなかった。

【0125】

【表1】

表 1

	共重合条件			重合活性 ^{*1}	共重合体	
	遷移金属化合物	スチレン仕込量(ml)	ジエン溶媒量(ml)		スチレン含量(mol%)	Tg(℃)
実施例1	I'-1-1	10	15	7.1	56	26
実施例2	I'-1-1	2.5	22.5	1.3	40	-2
実施例3	I'-1-1	5	20	3.8	49	15
実施例4	I'-1-1	15	10	12.7	60	30
実施例5	I'-1-1	20	5	4.6	72	-*2
実施例6	I'-1-1	10	15	44.3	52	20
比較例1	CpTiCl ₃	10	15	-*3	-	-
比較例2	Cp*TiCl ₃	10	15	6.0	30	-19

*1: g-ポリマー/mmole触媒・hr *2: Tgピーク2種類; 23℃, 94℃

*3: ポリエチレンとポリスチレンの混合物のみが生成

Cp*: ペンタメチルシクロペンタジエニル基

【図面の簡単な説明】

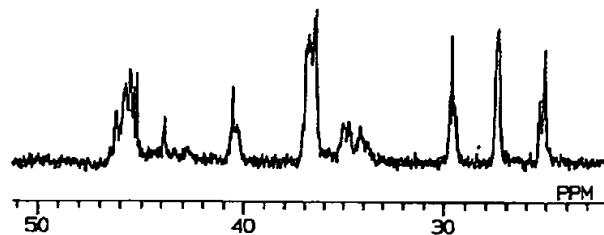
【図1】 本発明に係る第1のジエン重合用触媒の調製工程の一例を示す説明図である。

【図2】 本発明に係る第2のジエン重合用触媒の調製※

※工程の一例を示す説明図である。

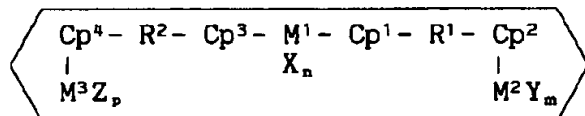
【図3】 実施例1で製造したα-オレフィン・芳香族ビニル化合物共重合体の¹³C-NMRチャートである。

【図3】



【図1】

(A) 遷移金属成分



M^1 : Zr, Ti, Hf など M^2, M^3 : Fe など

$\text{Cp}^1, \text{Cp}^2, \text{Cp}^3, \text{Cp}^4$: シクロペンタジエニル骨格を有する基

X, Y, Z: シクロペンタジエニル基 など

R^1, R^2 : 置換シリル基 など

m: 1~5 n: 1~5 p: 1~5

α -オレフィン
芳香族ビニル化合物

(B) 有機金属成分

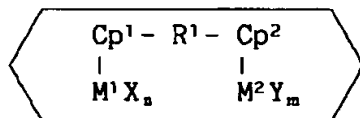
有機アルミニウムオキシ化合物

または
有機ホウ素化合物

(有機アルミニウム化合物)

【図2】

(A) 遷移金属成分



M^1 : Zr, Ti, Hf など M^2 : Fe など

Cp^1, Cp^2 : シクロペンタジエニル骨格を有する基

X : ハロゲン, アルコキシ 基など n : 1~5

Y : シクロペンタジエニル 基など m : 1~5

R^1 : 置換シリレン基など

α -オレフィン
芳香族ビニル 化合物

(B) 有機金属成分

有機アルミニウムオキシ化合物

または
有機ホウ素化合物

(有機アルミニウム化合物)

フロントページの続き

(72)発明者 山 田 徹

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井石油化学工業株式会社内